

Лекция 18

Растворы ВМС

ПЛАН

**18.1 Общая
характеристика ВМС**

**18.2 Набухание и
растворение ВМС**

18.3 Полиэлектролиты

18.4 Коллоидная защита

18.1 Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называют вещества, имеющие молекулярную массу от 10 тысяч до нескольких миллионов.

Длина макромолекулы в вытянутом состоянии составляет $\sim 1\ 000$ нм.

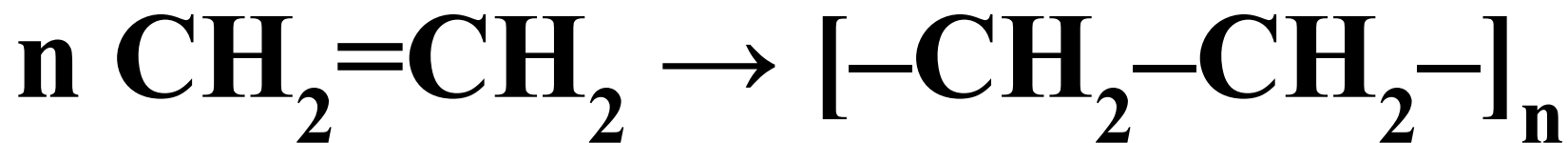
К природным ВМС (биополимерам)

**относятся крахмал,
целлюлоза, декстраны,
нуклеиновые кислоты,
белки, натуральные
каучуки.**

**Синтетические
полимеры являются
продуктами реакций
полимеризации и
поликонденсации.**

Реакции полимеризации

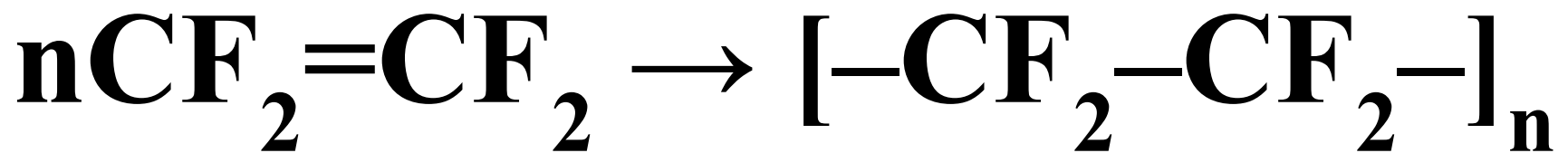
1) Полиэтилен



Применение:

**пленки, трубы, флаконы,
бутылочки.**

2) **Тефлон**



Применение:

**протезы сердечного клапана
и кровеносных сосудов.**

Реакции поликонденсации

Найлон-продукт

поликонденсации адипиновой

кислоты с

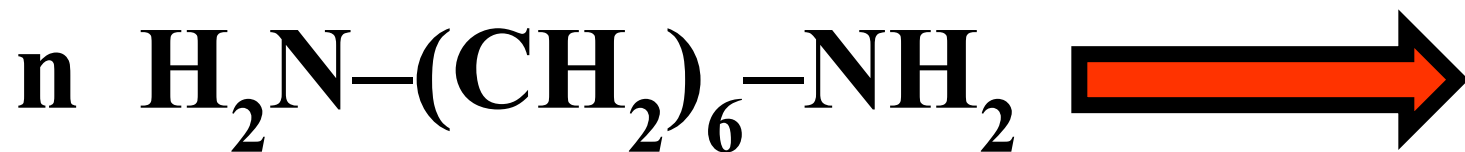
гексаметилендиамином;

используется для получения

искусственных волокон и

шовного материала в хирургии.

Получение нейлона



Классификация ВМС

1. По конфигурации цепи

а) **линейные**



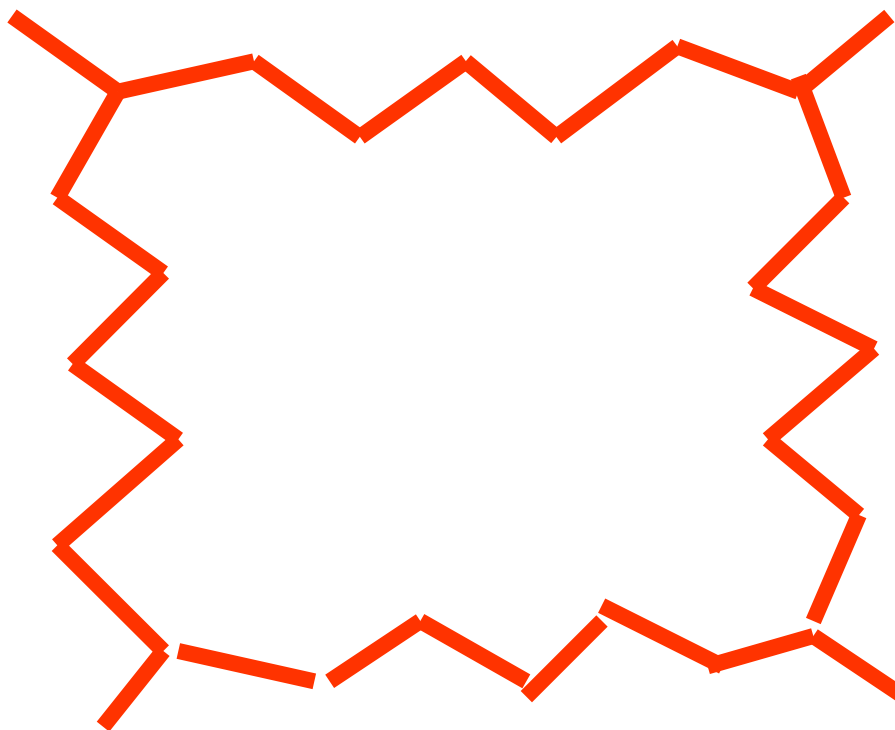
желатин, натуральный каучук

б) разветвленные



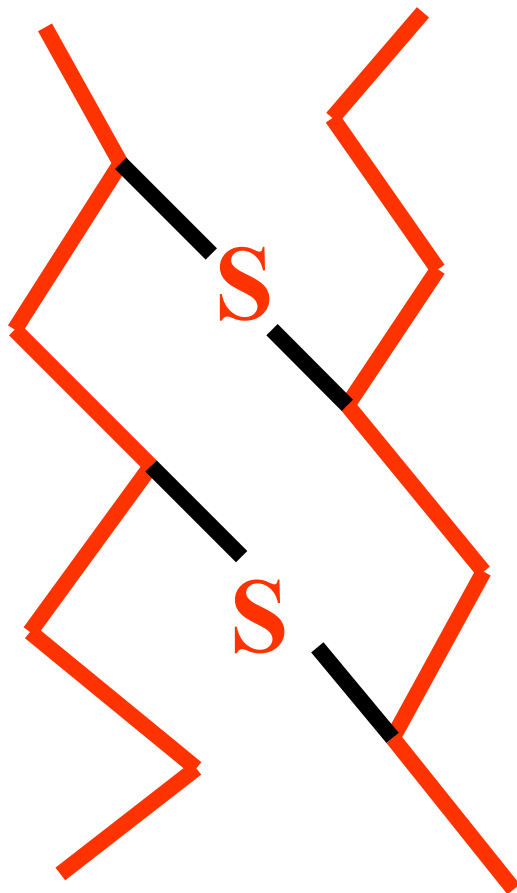
крахмал, гликоген

В) пространственные



**фенолформальдегидные
СМОЛЫ**

г) сшитые



резина

2. По элементному составу:

- **Гомоцепные ВМС**

**полимерные цепи состоят
только из атомов углерода;
их получают реакцией
полимеризации (тефлон)**

- **Гетероцепные ВМС**

содержат в цепи не только углерод, но и гетероатомы (N, S и др.); их получают реакцией поликонденсации (найлон).

3. По значению молярной массы

- **Монодисперсные ВМС**
состоят из молекул,
имеющих одинаковую
молярную массу
(гемоглобин и др. белки);

- **Полидисперсные ВМС** состоят из молекул различной массы (ДНК, фибриллярные белки, каучуки). Для них рассчитывается **среднеарифметическая молярная масса:**

$$M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}$$

Специфическими свойствами полимеров являются:

- Гибкость цепей,**
- Наличие прочных
межмолекулярных связей**

18.2 ВМС могут
образовывать как
истинные, так и
коллоидные
растворы.

Истинные растворы

**образуются при растворении
полярного полимера в
полярном растворителе (белок
в воде) или неполярного
полимера в неполярном
растворителе (каучук в
бензоле).**

**Растворению
полимеров
предшествует их
набухание.**

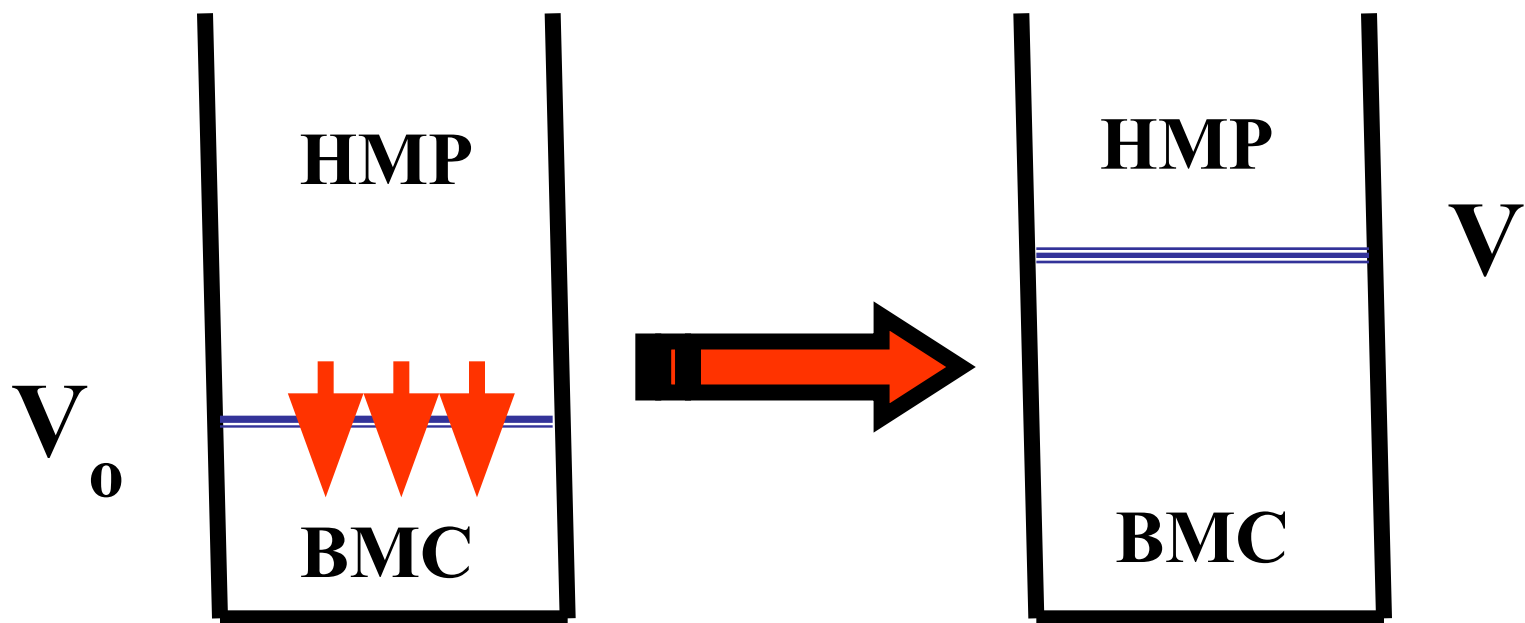
Набухание ВМС

— это увеличение объема и массы полимера вследствие односторонней диффузии низкомолекулярного растворителя в высокомолекулярное вещество.

Диффузия молекул ВМС в растворитель не протекает

**из-за их низкой подвижности,
обусловленной большой
молярной массой и наличием
межмолекулярных сил.**

Набухание полимера



**Мерой набухания служит степень
набухания полимера (α):**

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

**где V_0 и V – начальный и
конечный объем полимера**

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

где m_0 и m – начальная и конечная масса полимера

Набухание



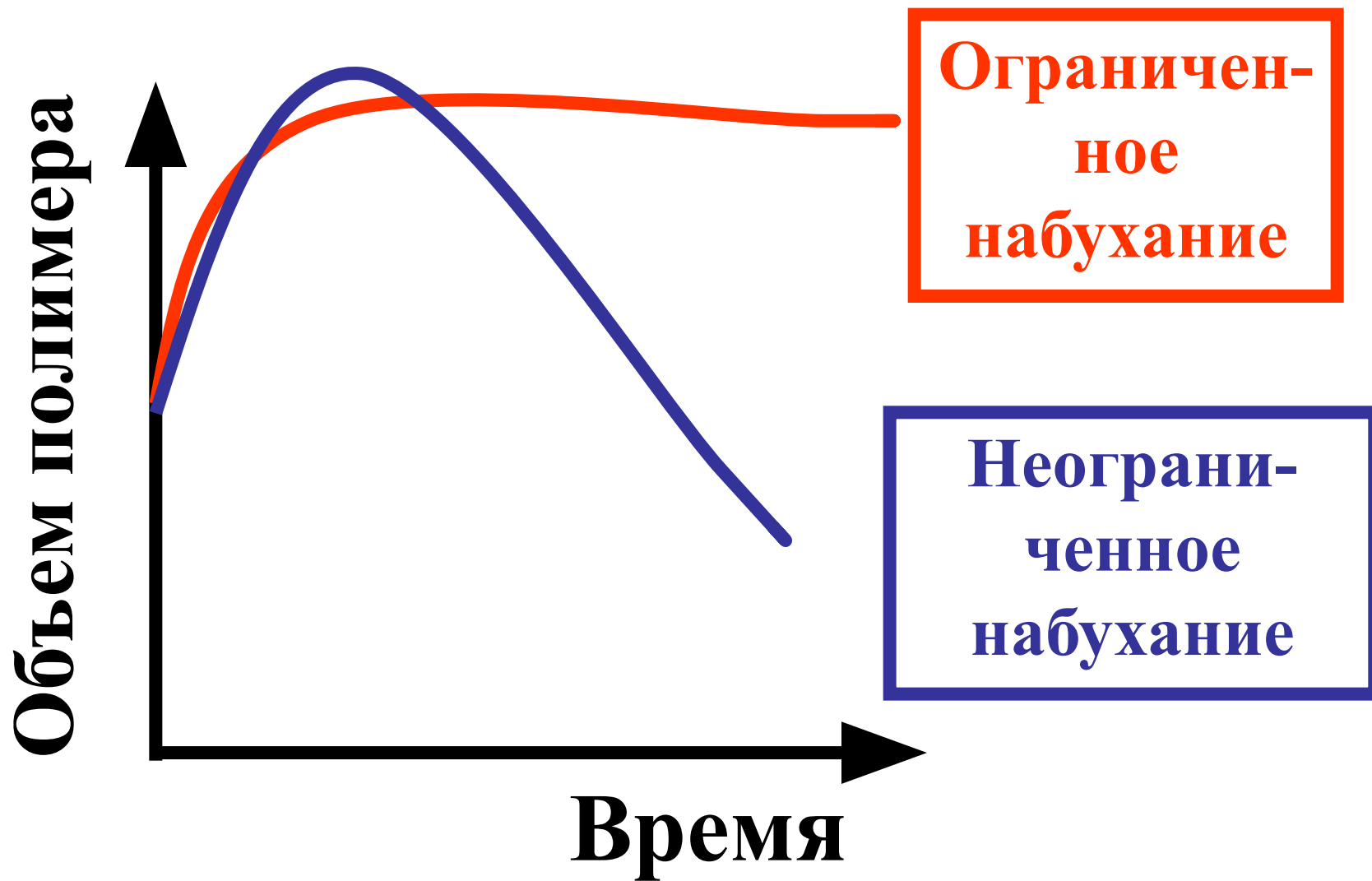
**Ограни-
ченное**

**Неогра-
ниченное**

Ограниченное набухание
(желатин в холодной воде)
приводит к образованию
геля. Гель —это состояние
вещества, являющееся
промежуточным между
твердым и жидким.

**Неограниченное
набухание (желатин
в горячей воде)
завершается
образованием
истинного раствора.**

Кинетические кривые набухания



**На процесс набухания
влияет:**

**1) Природа ВМС и
растворителя:**

**«Подобное растворяется
в подобном»**

2) Конфигурация цепи полимера; линейные и разветвленные ВМС лучше набухают, чем пространственные и сшитые;

3) Кислотность среды (у амфотерных полиэлектролитов)

4) Температура:
при нагревании
увеличивается степень
набухания, так как
возрастает скорость
диффузии
низкомолекулярного
растворителя в полимер.

**В механизме
физиологических
процессов набухание
играет большую роль:
рост организма,
сокращение мышц,
тканевый обмен.**

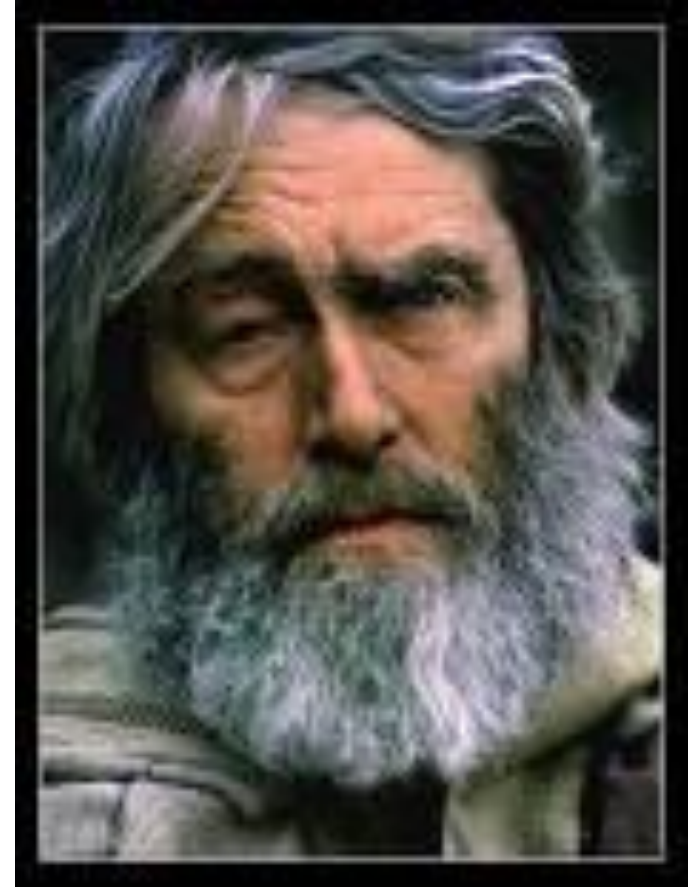
**К набуханию
способны кожа,
ткани мозга,
стекловидное
тело глаза.**



**Степень набухания меняется
при патологических
процессах: ожог, воспаление,
травма.**

Старение человека

**сопровождается
уменьшением
способности
тканей организма
к набуханию.**



**Растворы ВМС и коллоидные
растворы существенно
отличаются друг от друга,
однако существует и некоторая
общность их свойств,
обусловленная близкими
значениями длины молекул
полимера и диаметра
коллоидных частиц зольей.**

Растворы ВМС

Золи

**Устойчивы,
образуются
самопроизволь-
но**

**Не устойчивы,
образуются
несамопроиз-
вольно**

**Гомоген-
ные**

**Микрогете-
рогенные**

**Концентра-
ция**

10-15 %

**Концентра-
ция**

менее 1%

**Устойчивость
обусловлена
эффектом
сольватации**

**Устойчивость
обусловлена
наличием
ДЭС**

**Набухают и
могут
растворяться**

**Не набухают
и не раст-
воряются**

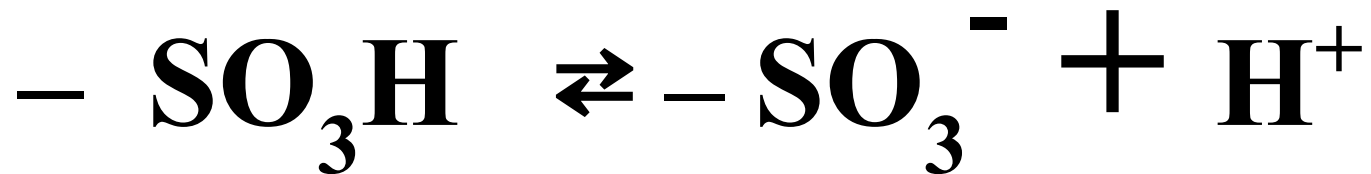
**При боковом
освещении да-
ют **размытый
конус Тиндала****

**Образуют
**четкий конус
Тиндала****

18.3 Полиэлектролиты – это ВМС, содержащие ионогенные группы.

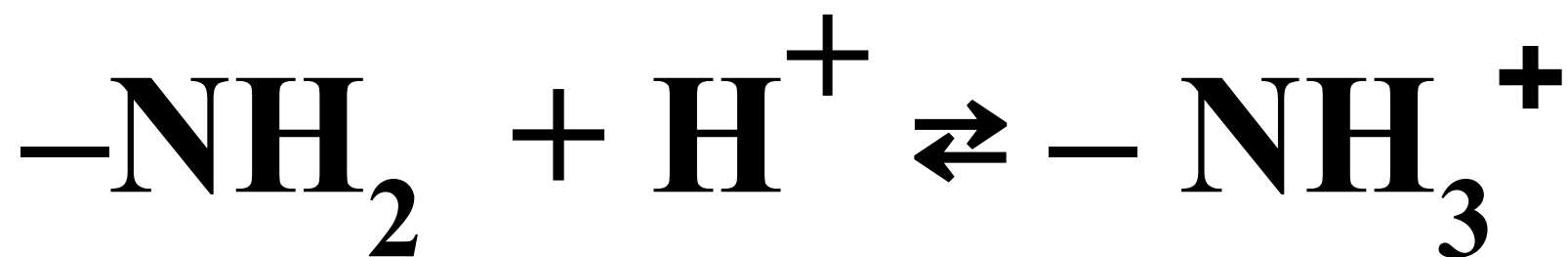
**По характеру
ионогенных групп
полимеры делятся на три
вида.**

1. Полиэлектролиты кислотного типа



**растворимый крахмал,
гуммиарабик.**

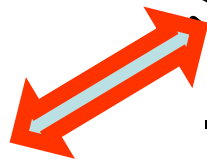
2. Полиэлектролиты основного типа



**3. Амфотерные
полиэлектролиты
(полиамфолиты) – это
ВМС, содержащие и
кислотные, и основные
группы.**

**Важнейшие из них –
белки.**

Кислотно-основное равновесие в растворах белков



Анионная

форма



Катионная

форма

Особым состоянием белка является его изоэлектрическое состояние, в котором суммарный заряд белковой молекулы равен нулю. Упрощенно можно считать, что белок существует в виде биполярного иона:

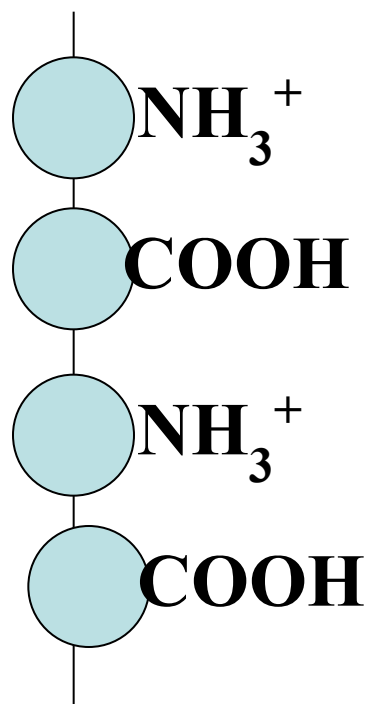


Изоэлектрическая точка
(ИЭТ или pI)– это значение pH
раствора, при котором
полиамфолит находится в
изоэлектрическом состоянии.

Для большинства белков pI
изменяется в диапазоне 4,5-6,0.

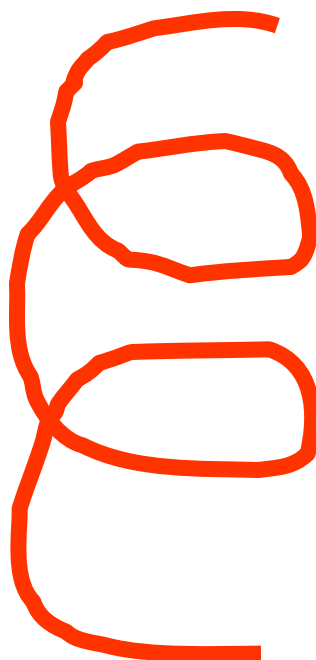
**В ИЭТ белки имеют
специфические
свойства, что
объясняется особой
конфигурацией их
молекул.**

Конфигурации белковой молекулы



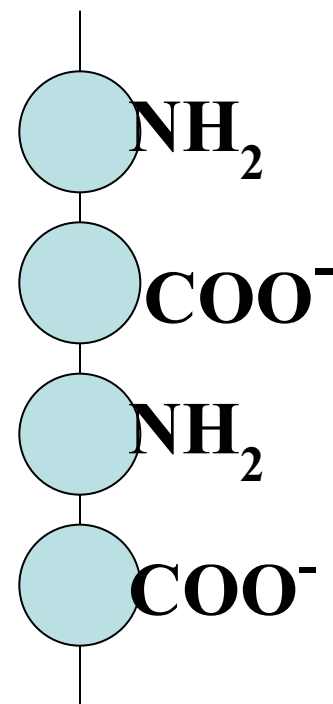
$\text{pH} < \text{ИЭТ}$

**Молекула
линейна**



ИЭТ

**Молекула
свернута в
спираль**



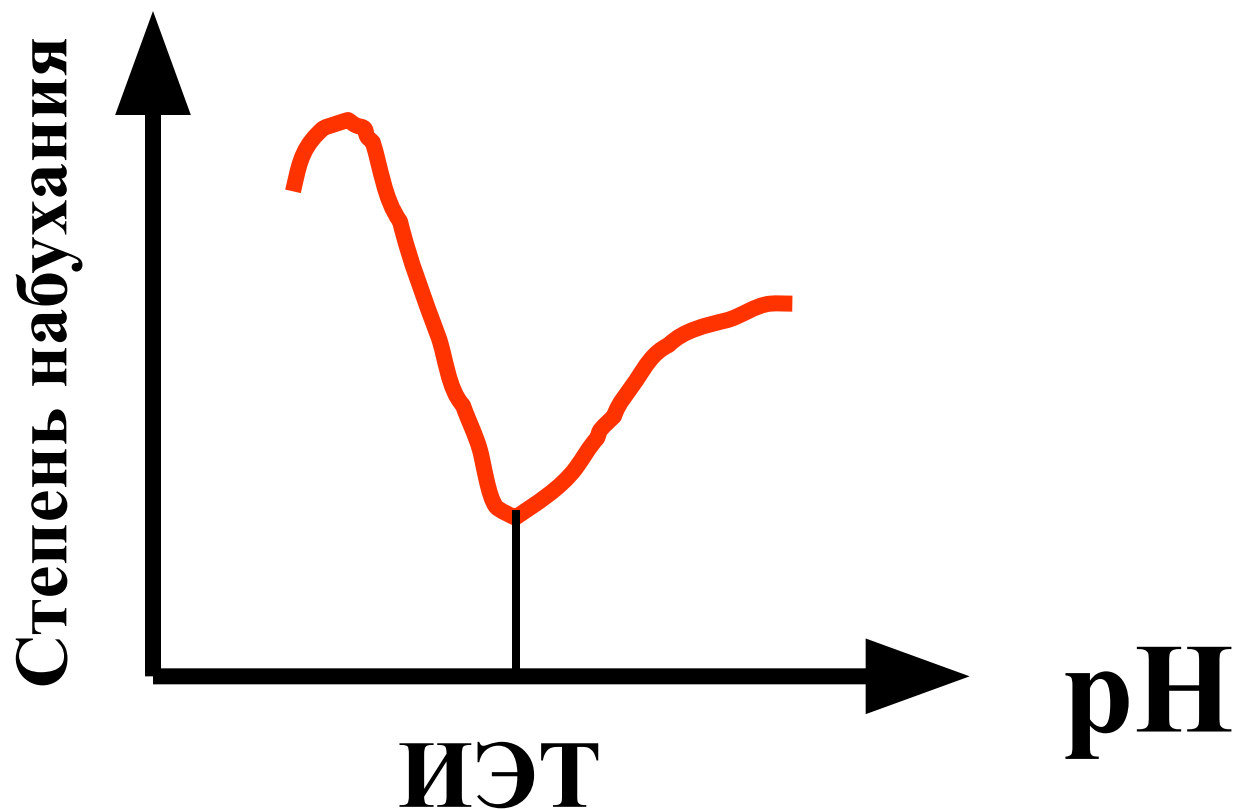
$\text{pH} > \text{ИЭТ}$

**Молекула
линейна**

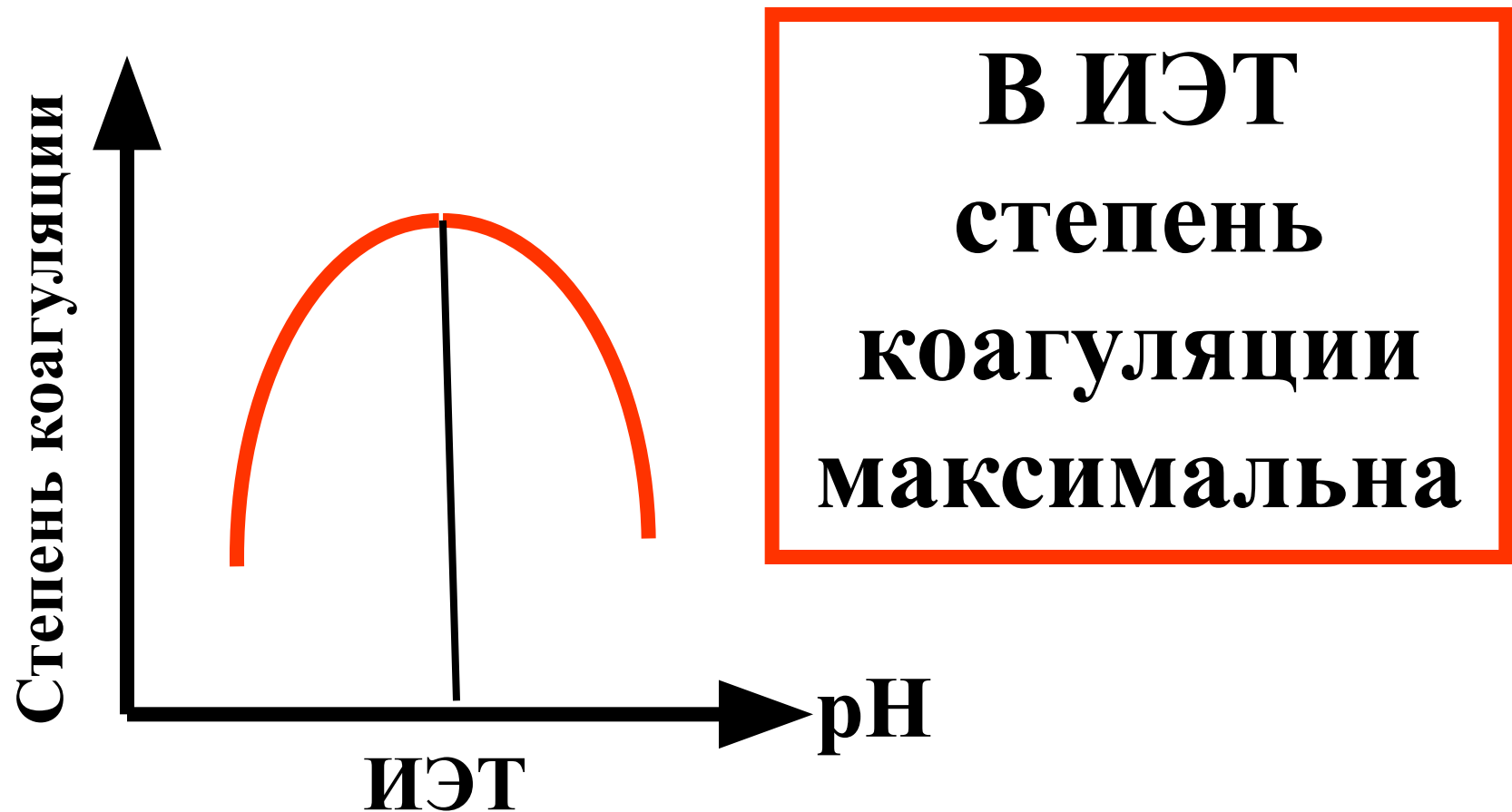
Методы экспериментального определения ИЭТ белков

**1) Путем измерения
степени набухания белков
в растворах с различной
кислотностью.**

**В ИЭТ степень набухания
белка минимальна**



2) Путем измерения степени коагуляции белка в растворах с различной кислотностью



Важнейшими факторами, вызывающими коагуляцию белка и других ВМС являются:

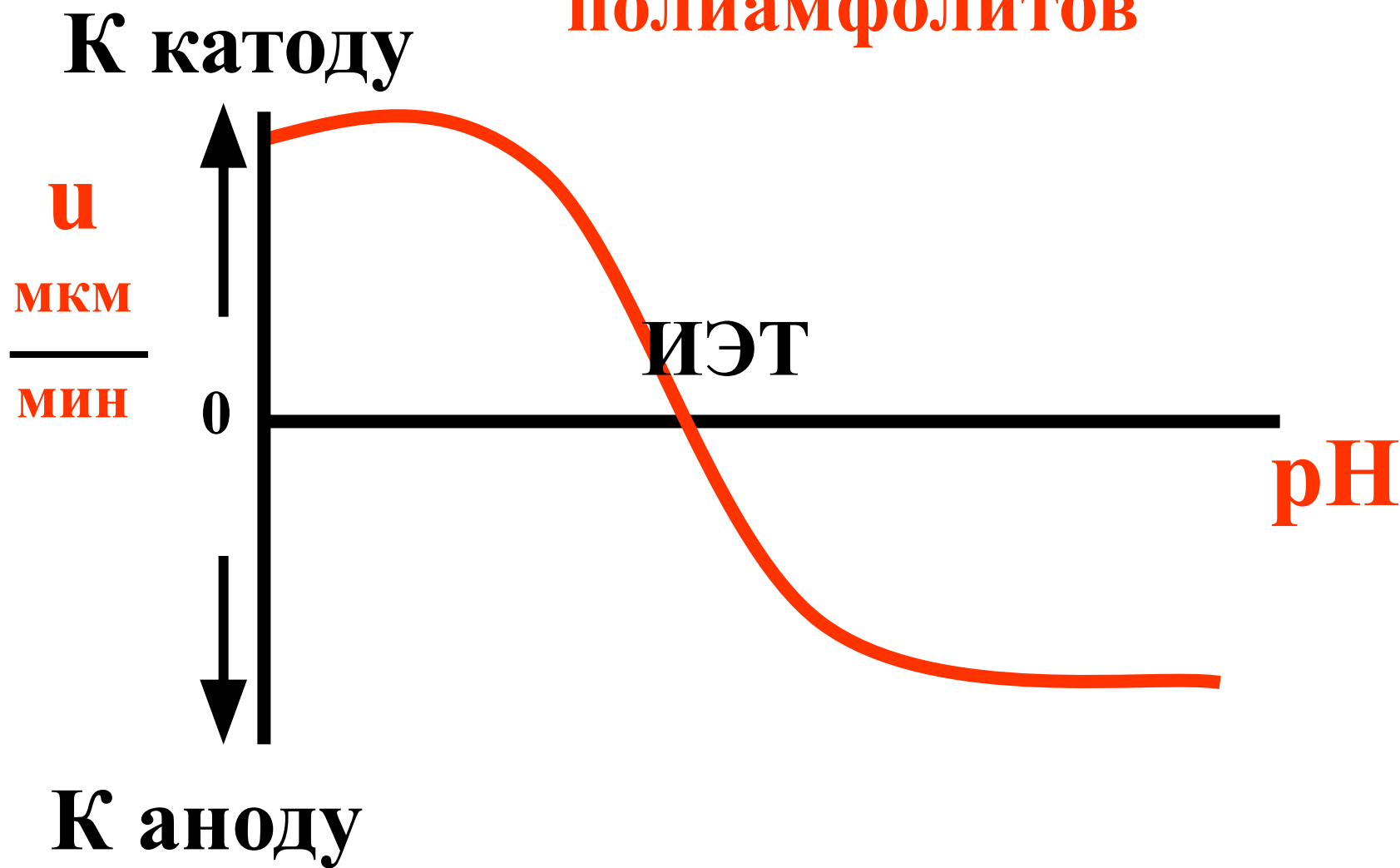
- **добавление электролитов (высаливание),**
- **добавление **нерастворителей** — жидкостей, в которых полимер практически не растворим.**

**Коагулирующее действие как
электролитов, так и
нерастворителей обусловлено их
десольватирующим действием;
они связывают молекулы
растворителя, уменьшая тем
самым плотность сольватной
оболочки вокруг молекул ВМС.**

**3) Путем измерения
электрофоретической
подвижности белков (и) в
растворах с различной
кислотностью**

**В ИЭТ электрофоретическая
подвижность белков равна
нулю, так как их молекулы
электронейтральны.**

Кривая электрофоретической подвижности белков и других полиамфолитов



Электрофорез

**используют не только
для определения ИЭТ,
но и для **разделения
смесей белков на
фракции.****

18.4 Коллоидная защита

**- ЭТО ПОВЫШЕНИЕ ПОРОГА
КОАГУЛЯЦИИ
ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ В
ПРИСУТСТВИИ ВМС И
ПАВ.**

Механизм защитного действия

Молекулы ВМС

**адсорбируются на поверхности
частиц дисперсной фазы в
результате чего их поверхность
становится **лиофильной** и
покрывается защитной
сольватной оболочкой.**

**Мерой защитного действия
ВМС является «золотое»
число - минимальная масса
(мг) сухого полимера,
необходимая для защиты 10
мл золя золота от
коагуляции при добавлении
1мл 10% раствора NaCl.**

Золотые числа некоторых полимеров (мг)

желатин	0,008
----------------	--------------

гемоглобин	0,05
-------------------	-------------

казеин	0,01
---------------	-------------

крахмал	25
----------------	-----------

**Измерение «золотого» числа
спинномозговой жидкости
используется как важный
диагностический тест; оно
существенно отличается от
нормы при менингите и
некоторых других
заболеваниях.**

**Кроме «ЗОЛОТЫХ», для
количественной оценки
защитного действия ВМС
используют «рубиновые»,
«серебряные»,
«железные» и другие
числа.**

**Коллоидная защита играет
важную роль в
жизнедеятельности организма.**

**Белки крови стабилизируют
дисперсии жиров, холестерина и
малорастворимых солей кальция,
предупреждая их выделение на
стенках кровеносных сосудов.**

**При пониженной
защитной функции
белков возникает
целый ряд
заболеваний: подагра,
атеросклероз, кальциноз,
образование почечных и
печеночных камней.**



**Способность крови
удерживать в
растворенном состоянии
большое количество
газов (O_2 и CO_2)
также обусловлена
защитным действием
белков.**

В фармацевтической промышленности

защитные свойства ВМС

используются для

получения

**концентрированных зольей
серебра, ртути, золота и их
радиоактивных изотопов.**

**Например, лекарственный
препарат колларгол – это
коллоидный раствор,
содержащий 70%
высокодисперсного
металлического серебра,
стабилизированного
гидролизатами белков.**



**Благодарим
за
внимание!!!**